

FORMATION OF RESIST PATTERN

Publication number: JP3053587 (A)

Publication date: 1991-03-07

Inventor(s): NISHIJIMA KANJI; SHIGETA JUNICHI; KUROSAKI YOSHINOBU

Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- **international:** H01L21/027; H05K3/06; H01L21/02; H05K3/06; (IPC1-7): H01L21/027; H05K3/06

- **European:** H05K3/06B3

Application number: JP19890190068 19890720

Priority number(s): JP19890190068 19890720

Also published as:

EP0409543 (A2)

EP0409543 (A3)

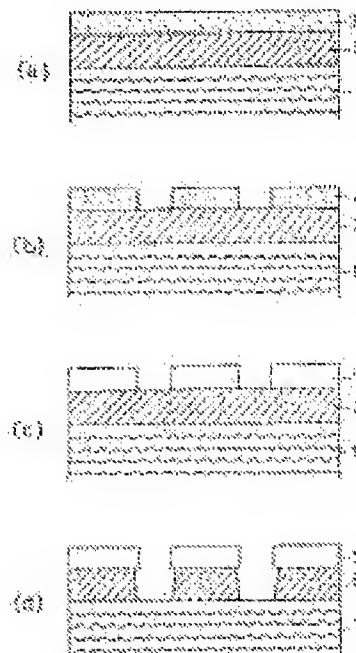
AU633592 (B2)

AU5915090 (A)

CA2021536 (A1)

Abstract of JP 3053587 (A)

PURPOSE: To enable the formation of fine circuit without sharply changing treatment processes by a method wherein a process in which unexposed resist is furthermore exposed to active light rays is interposed between a developing process and a following etching process. **CONSTITUTION:** A photosensitive material 3 is exposed to light whose wavelength is in the range of 200-500nm through the intermediary of a positive type mask 130μm in circuit width by the use of a super-high pressure mercury lamp, which is subjected to a developing treatment with a 1% sodium metasilicate solution to obtain a resist pattern 4. Then, the resist is exposed to light again using the above extra-high pressure mercury lamp to decompose the photosensitive groups of the residual resist into acid groups to obtain the exposed resist pattern 5. Next, a wet etching is performed using an etching solution of caproic chloride to obtain a circuit 6 small in side etching. Lastly, a board is treated with a 3% KOH water solution kept at a temperature of 55 deg.C to remove the residual resist to obtain a printed wiring board. The width of the obtained circuit is 110μm at its top and 130μm at its bottom.



⑫ 公開特許公報 (A) 平3-53587

⑬ Int. Cl.⁵
H 05 K 3/06
H 01 L 21/027識別記号 E
序内整理番号 6921-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)3月7日

2104-5F H 01 L 21/30 3 6 1 P
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 レジストパターンの形成方法

⑯ 特願 平1-190068

⑰ 出願 平1(1989)7月20日

⑱ 発明者 西島 寛治 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内⑲ 発明者 繁田 純一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内⑳ 発明者 黒崎 孔伸 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

㉑ 出願人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

㉒ 代理人 弁理士 伊藤 武雄

明細書

成方法に関するものである。

従来技術

電子機器の小型、軽量化、高性能化：多機能化に伴い、プリント配線板も益々高密度化が進み、回路幅も $100 \mu m$ 以下の微細化が求められている。

従来、プリント配線板の回路形成法にはエッチングレジストとして主にドライフィルムが用いられている。

プリント基板へのドライフィルムラミネート後露光、現像、エッチング、剥離処理をへて回路が形成される。

一般に、エッチングレジストとして用いられるドライフィルムはネガ型レジストである。しかしながら、ドライフィルムでの微細化には限界が見られ、より高密度、微細化を進める技術として感光性樹脂を用いた電着法によるプリント配線板の製造方法が提案されている。

かかる技術は、感光性樹脂層として光硬化型

1. 発明の名称 プリント配線板の回路形成方法
2. 特許請求の範囲

絶縁性基板上に導電性被膜及びポジ型レジスト被膜が積層されてなる感光性材料を回路パターンを有するマスクを通じ活性光線に露光しアルカリ現像液による現像でレジストパターンを形成し、酸性エッチング液で露出導電性被膜をエッチングし、次いで残存レジストを剥離する各工程からなるプリント配線板の回路形成方法において、現像工程の後で且つエッチング工程の前に未露光レジストをさらに活性光線で露光する工程を含むことを特徴とするプリント配線板の回路形成方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はプリント配線板の回路形成方法に係り、さらに詳しくはサイドエッチングで縁りを生じることのないプリント配線板の回路形

のもの即ちネガ型感光性樹脂組成物を用いるものと、光可溶型のもの即ちポジ型感光性樹脂組成物を用いるものとに大別せられるが、後者の方が一般に解像力に優れているため、スルーホールを有するプリント配線板や集積回路などの製造にはもっぱらポジ型感光性樹脂が実用され、例えば特開昭60-207139号、同61-206293号、同63-189857号などに回路配線の微細化と共に、スルーホール基板にも適用可能なポジ型レジストを用いたプリント配線板の製造方法が數多く提案されている。

これらの技術によれば、導電性被膜を有する絶縁性基板にポジ型感光性樹脂組成物のレジスト膜を電着法で適用してなる感光性材料に回路パターンを有するマスクを密着させ、活性光線により露光し、露光部分をアルカリ現像液で溶解してレジストパターンを形成し、その後酸性エッティング液で露出された導電性被膜、例えば銅を溶解し、次に回路上に残つ

た未露光のレジストをアルカリ液で剥離して所望の回路パターンを形成するものである。しかしながらこの様なフォトリソグラフィ技術を用いプリント配線板の回路を形成する場合、現像時に非露光部の潤滑が起り、素地密着性や耐酸性が低下し、その結果エッティングにより現像で露出した導電性被膜を溶解し回路パターンを形成した場合、サイドエッティングが進行し、回路パターンの細りが回避できず、微細回路では線の切れなどがしばしば認められ、微細回路形成には限度がある。

発明が解決しようとする問題点

そこで、従来提案されてきたポジ型レジストを有する感光性材料を用い、露光、現像、エッティング等の処理工程をあまり大幅に変えることなく、微細回路を形成しうる方法の開発が要望されており、かかる課題に応えることが本発明目的である。

問題点を解決するための手段

本発明に従えば、上記目的が絶縁性基板上に導電性被膜及びポジ型レジスト被膜が積層されてなる感光性材料を回路パターンを有するマスクを通じ、活性光線に露光し、アルカリ現像液による現像でレジストパターンを形成し、酸性エッティング液で露出導電性被膜をエッティングし、次いで残存レジストを剥離する各工程からなるプリント配線板の回路形成方法において、現像工程の後で且つエッティング工程の前に未露光レジストをさらに活性光線で露光する工程を挿入する方法により、極めて容易且つ有効に達成せられるのである。

本発明においては、絶縁性基板上に導電性被膜及びポジ型レジスト被膜が積層されてなる従来公知の感光性材料が用いられる。

ポジ型レジスト被膜は光照射により、ある種の溶媒への溶解度が大となり、未照射部との間に溶解度差が生じ、選択的に光照射部を前記溶媒による現像で除去することができる限

り任意の公知のポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成せしめられる。

かかる被膜は通常の塗装方法で導電性被膜上に適用してあるいは電着塗装法により適用してもよいが、スルーホールを有する回路板の場合も含め、特に後者が好適である。

従って、ポジ型レジスト材料としては電着塗装用のポジ型感光性樹脂組成物が特に好ましいものとして推奨せられる。

かかる組成物としては、例えば特開昭60-207139号に記載されているようなフェノール性ノポラック樹脂骨格のフェノール上に感光性のキノンジアジド基とイオン性親水性基が担持されている樹脂の水性分散液；特開昭61-218616号記載のような酸基とキノンジアジド基を有する変性フェノール樹脂の水分散液；特開昭61-206293号記載のようなキノンジアジドスルホン酸エステルを含むアニオン性またはカチオン性アクリル樹脂組成物の水分散液；あるいは本

出願人による特許出願昭和62-132756号明細書に記載されているような例鏡中、あるいは主鏡末端にイミノスルホネート基を塩形成基と共に有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂あるいはエポキシ化ポリブタジエン樹脂などの分散液；特願昭63-193248号明細書に記載されているような酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂と、フェノール性水酸基を有する芳香族あるいは複素環式カルボン酸と1,2-キノンジアジドスルホン酸ハライドの反応生成物とを主成分とする分散液などがあげられる。

勿論、これら以外にも例えば特開昭58-43451号記載のようなアクリル樹脂とキノンジアジド化合物の組み合わせなど任意のポジ型レジスト材料を用いることができる。

導電性被膜、例えば銅被覆を有するプリント板基板上に上記ポジ型レジスト被膜を有する感光性材料は、通常の回路パターンを有する

マスクを通じての活性光線による露光、アルカリ現像液による現像でレジストパターンが作られる。

従来法においては、この現像工程の後、露出された導電性被膜を塩化第二銅あるいは塩化第二鉄などの酸性エッティング液を用い、湿式エッティングで除去し、最後に残存レジストを剥離することによりプリント配線板の回路を形成しているのであるが、本発明においてはかかる一連の処理工程を何ら変更することなく、ただし現像工程の後、湿式エッティング工程の前の段階において、現像後に残存するポジ型レジストをさらに活性光線、好ましくは波長200～500nmの紫外線で露光することにより、プリント配線回路パターンの細りを防ぎ、微細な回路パターンを得ることに成功したものである。

現像後の残存ポジ型レジストを露光してから酸性エッティング液でエッティングしても残存レジストは酸性液に不溶性であるからレジスト

の役割を充分に果たしうるし、再度の露光で感光基を変化させることで素地との密着性が改善され、耐酸性が付与されその結果、回路のサイドエッティングが抑制され、回路パターンの細りを防ぐことが可能になったものと考えられる。

本発明方法はこのように極めて簡単な操作を従来法の現像工程と湿式エッティング工程の間に挿入するだけでプリント配線板の回路の細りを極めて有効確実に防止することができ、回路の微細化を実現するものであり、産業上極めて有用な発明を成すものである。

このようなポジ型レジストパターンを露光現像等により形成した後、紫外線露光を行う技術として半導体分野では例えば特開昭63-301521号、特開平1-105537号に半導体基板上にポジ型レジストパターンを露光、現像等により形成後、紫外線を露光して熱処理を行い、レジストに所望のテープ形状をつけて、微細パターンに適したドライ

エッティング可能なレジストパターンを形成する方法が提案されている。

また、特開昭63-301521号には現像により得られたレジストパターンを紫外線により感光基を光分解させ、その結果レジストの低下した耐熱性を利用して熱フロー性を良くし、ドライエッティングに適したテープ状のあるレジストパターンを形成する方法が開示されている。

さらに、特開平1-105537号には現像により得られたレジストパターンを熱処理中にディープUV照射し、レジスト表面近傍のみを速く硬化させることにより、所望のテープ形状を形成する方法が開示されている。いずれも半導体基板上にポジ型レジストパターンを形成し、熱処理を経てドライエッティングする工程で紫外線照射によりレジストの熱フロー性を制御する技術であり、レジストを再フローさせる熱処理工程が必須となる。しかしるに本発明のプリント配線板の回路形成

においてはポジ型レジストを露光、現像後、紫外線照射を行うがレジストの再フローを必要とせず、湿式エッチングが実施され、その際前述の再露光で残存レジストの感光基を変化させることで、素地密着性及び耐酸性を改善向上させ、それによりプリント配線回路の細りを有効に防止するものであって、これら半導体分野の技術とは峻別さるべきものである。

以下、実施例により本発明を説明する。

製造例 1. アクリル樹脂ワニスの合成

攪拌機、コンデンサー、温度計、及び空気導入管を取り付けた1つのガラス製反応フラスコの中に207.2部の無水フタル酸、501.2部のアラクセルFM-2(ε-カプロラクトンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの2:1モル付加物、ダイセル化学製)及び全仕込み量に対して500ppmのヒドロキノンモノメチルエーテルを一括して仕込んだ。

次いで空気を導入管より吸い込みながら、内

部温度150°Cで1時間攪拌することによって反応を行った。

反応終了後、生成物を室温まで冷却した後、ろ過し、反応性アクリル単量体を得た。

この反応性アクリル単量体は酸価114でありこの酸価の値から反応率を求めたところ97%であった。

次に、攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を取り付けた1つのガラス製反応フラスコの中に予めエチレングリコールモノブチルエーテル300部を仕込んだ後、上記アクリル単量体140部、メチルメタクリレート130部、n-ブチルアクリレート130部、及び重合開始剤としてセーブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート10部を混合したものを滴下ロートを用いてフラスコ内温120°Cにて3時間攪拌しながら滴下し、さらに2時間120°Cを保持し、アクリル樹脂組成物を得た。

反応生成樹脂は重量平均分子量30,000、酸価

39.9であった。

製造例 2. ポジ型感光性樹脂の合成

攪拌機、コンデンサー、温度計を取り付けた1つのガラス製反応フラスコの中にポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(エボキシ当量192.5)100重量部、サリチル酸71.8部、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート24重量部をそれぞれ仕込み、温度を120°Cまで上げ、触媒としてベンジルジメチルアミン0.5重量部を添加後、6時間反応させた。

反応溶液の酸価は5.6であり、反応率は96.2%であった。

次に内容物を10°Cまで冷却し、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド105重量部、ジオキサン160重量部を加えて溶解した後、トリエチルアミン43.5重量部を少しづつ滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。

その後、多量の2重量%の希塩酸水溶液中に反応生成物を滴下し、沈澱物を得た。

次いで沈澱物を漉過、水洗し、40°Cで15時間真空乾燥させてポジ型感光性樹脂を得た。収率は93%であった。

製造例 3. 感光性材料の製造

製造例1で製造されたアクリル樹脂ワニス140重量部に、製造例2で製造されたポジ型感光性樹脂20重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル20重量部に溶解した溶液を加え、さらにトリエチルアミン4.6重量部を加えて溶解し、攪拌下脱イオン水815.4重量部を少しづつ加えて電着組成物を得た。

次いで、上記電着組成物中に0.3μmのスルーホールを有する絶縁板に無電解銅メッキ、電解銅メッキを行った銅膜厚50μmのプリント配線板画面回路用基板を浸漬し、該基板に正電極を電着組成物を入れた金属容器に負電極を接続し、25°Cで50mA/dm²の電流値で2分間通電し、その後該基板を浴から取り出して水洗し、100°Cのオーブンで5分間乾燥させ7μmのポジ型感光性樹脂被膜を形成させ、

感光性材料を作った。

製造例4. ポジ型感光性樹脂の合成

内容積500mlのセバラブルフラスコにビリジン250部、フルオレノンオキシム117部を加え10°C以下に冷却し、P-スチレンスルホニクロライド120部を少しづつ滴下し、20°C以下で3時間反応した。

内容物を5%塩酸氷水中2500部に滴下攪拌しクロロホルム500部を加えて抽出した後、溶媒を減圧除去し反応生成物を得、IR、NMRスペクトルよりフルオレノンオキシムP-スチレンスルホネートであることを確認した。

製造例5. アクリル樹脂ワニスの合成

内容積1lのセバラブルフラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル200部を加え120°Cに昇温した。

メタクリル酸エチル140部、メタクリル酸n-ブチル60部、製造例4で得られたフルオレノンオキシムP-スチレンスルホネート50部及びアゾビスイソブチロニトリル8部の混合

液を3時間かけて滴下した後、30分経過してからエチレングリコールモノブチルエーテル30部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合液を30分で滴下し、同温度で1時間反応し、分子量約30,000、固形分51.1%のイミノスルホネート基を有するアクリル樹脂が得られた。

製造例6. 感光性材料の製造

製造例5で得られたイミノスルホネート基を有するアクリル樹脂100部にトリエチルアミン4部を添加し、脱イオン水280部を攪拌下少しづつ加え、電着組成物を得た。

次いで、上記電着組成物中に0.3mmのスルーホールを有する絶縁板に無電解銅メッキ、電解銅メッキを行った銅膜厚50μmのプリント配線板画面回路用基板を浸漬し、該基板に正電極を電着組成物を入れた金属容器に負電極を接続し、25°Cで50mA/4m²の電液流で2分間通電し、その後該基板を浴から取り出して水洗し、100°Cのオーブンで5分間乾燥させ

7μmのポジ型感光性樹脂被膜を形成させ、感光性材料を作った。

実施例1

添付図第1図に本発明方法の各工程での感光性材料の拡大部分断面図を示す(但しスルーホールは省略)。

製造例3で得られた感光性材料(第1図(a))を回路巾130μmのポジ型マスクを介し、波長領域200～500nmの超高压水銀灯を用いて露光し、次に1%メタ珪酸ソーダ液を用いて現像処理を行い、レジストパターン4を得た(第1図(b))。

次に該レジストに波長領域200～500nmの超高压水銀灯を用いて再度露光を行い、残存レジストの感光基を酸性基に分解させた露光レジストパターン5を得た(第1図(c))。

次に、塩化第二銅のエッティング液によりウェットエッティングを行い、サイドエッチの少ない回路6を得た(第1図(d))。

最後に55°Cに調整した3%のKOH水溶液で処

理し、残存レジストを除去し、プリント配線板を得た(図示なし)。

本実施例で得られた回路巾はトップで110μm、ボトム130μmであった。

実施例2

実施例1と同様の工程により製造例6で得られた感光性材料を回路巾130μmのポジ型マスクを介し、波長領域200～500nmの超高压水銀灯を用いて露光し、次に2%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理を行い、次いで該レジストに波長領域200～500nmの超高压水銀灯を用いて再度露光を行い、分解させた露光レジストパターンを得た。

次に、塩化第二銅のエッティング液によりエッティングを行い、サイドエッチの少ない回路パターンを得た。

最後に50°Cに調整した5%のカセイソーダ水溶液で残存レジストを剥離した。

本実施例で得られた回路巾はトップで105

μ m、ボトム130 μ mであった。

比較例1.

第2図に示される如く、実施例1と同様方法を、但し現像後のレジストの再露光(第1図(c))を実施せずに繰り返しプリント配線板を得た。

この場合の回路巾はトップ90 μ m、ボトム130 μ mで回路の細りが著しかった。

比較例2.

実施例2と同様の感光性材料を用いて実施例2と同様の方法を、但し現像後のレジストの再露光を実施せずに繰り返しプリント配線板を得た。

回路巾はトップ85 μ m、ボトム130 μ mで回路の細りが著しかった。

4. 図面の簡単な説明。

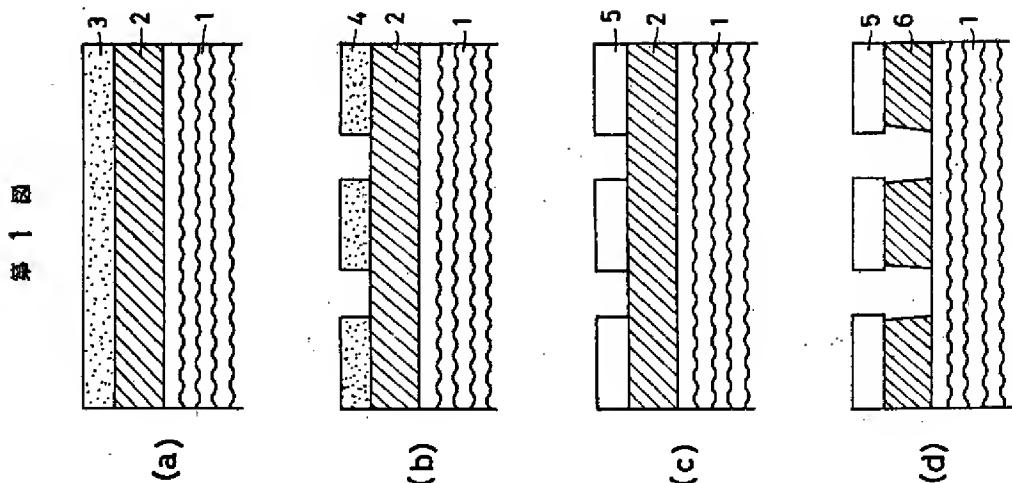
第1図(a)～(d)は本発明の実施例を工程順に示す断面図で、第2図(a)～(c)は従来の工程断面図である。

1,11は絶縁性基板、2,12は導電性被膜、3,13

はポジ型レジスト被膜、4,14はレジストバーン、5は分解したレジストバーン、6,16は回路バーンである。

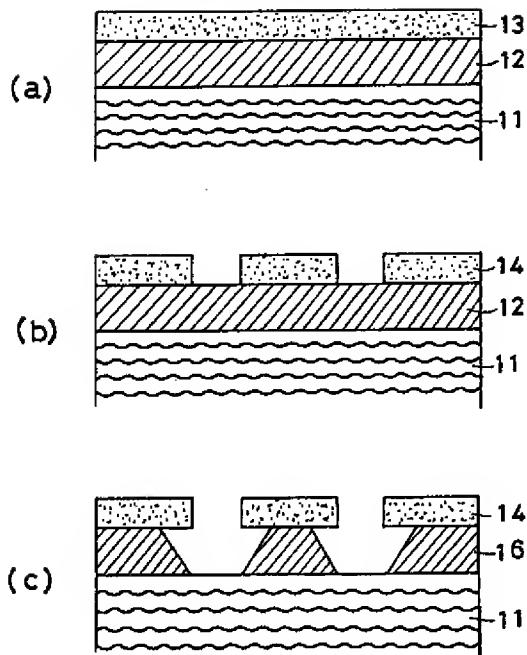
特許出願代理人

弁理士 伊藤武雄



通

第2図



6. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄

7. 補正の内容

別紙の通り

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第190068号

2. 発明の名称

レジストパターンの形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区大淀北2丁目1番2号

名称 日本ペイント株式会社

代表者 佐々木 一雄

4. 代理人

住所 大阪市中央区北浜東1番15号

ビル・リバーセンター6階

氏名 弁理士(6871)伊藤武雄

5. 補正命令の日付

平成1年10月31日(発送日)

新規

平成1年10月31日

[別紙]

1. 明細書の発明の名称を下記の通り訂正する
『レジストパターンの形成方法』